

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 721 037

②1 N° d'enregistrement national :

94 07501

⑤1 Int Cl^e : C 08 L 67/04, C 08 K 3/26, A 61 F 5/058(C 08 L 67/04,
25:08)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.06.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 15.12.95 Bulletin 95/50.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *SOCREP (SA) société anonyme —
FR et CROUZOLON Pierre — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Crouzolon Pierre.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Laurent & Charras.

⑤4 Mélange pour la fabrication de produits profilés en matière plastique à base de polycaprolactone, plaques et
attelles orthopédiques réalisées à partir de ces mélanges.

⑤7 Mélange pour la fabrication de produits profilés en ma-
tière plastique à base de polycaprolactone, caractérisé en
ce que pour cent parties en poids de polycaprolactone, il
contient également:

. de cinq à vingt-cinq (5 à 25) parties de carbonates mi-
néraux micronisés,

. de cinq à vingt-cinq (5 à 25) parties d'un élastomère
thermoplastique linéaire, choisi dans le groupe comprenant
le styrène-éthylène/butylène-styrène (SEBS) et le styrène-
butadiène-styrène (SBS).

Application: attelles orthopédiques.

FR 2 721 037 - A1



**MELANGE POUR LA FABRICATION DE PRODUITS PROFILES EN
MATIERE PLASTIQUE A BASE DE POLYCAPROLACTONE, PLAQUES
ET ATTELLES ORTHOPEDIQUES REALISEES A PARTIR DE CES
MELANGES.**

5

L'invention est un mélange pour la fabrication de produits profilés en matière plastique à base de polycaprolactone ; elle concerne également des plaques réalisées à partir de ces mélanges, notamment pour la fabrication d'attelles orthopédiques.

10

Comme on le sait, les "polycaprolactones" sont des homopolymères thermoplastiques linéaires de haut poids moléculaire de polyester basé sur l'épsilon-caprolactone. Ces produits, qui présentent la propriété de fondre à des températures voisines de 60°C, peuvent être réticulés par des peroxydes, tels que par exemple le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de benzoyle, en pouvant être extrudés en plaques, qui, par ramollissement à chaud, peuvent être conformés en attelles orthopédiques.

Bien que largement répandue, cette technique de fabrication des attelles orthopédiques présente de nombreux inconvénients, notamment :

- la difficulté de fabrication liée à la présence de peroxydes, composés difficiles à manipuler par suite des risques d'explosion,
- un toucher collant des plaques obtenues,
- le risque de décomposition des peroxydes et de prise en masse lorsque la température des extrudeuses est trop élevée,
- la nécessité de conformer l'attelle très rapidement, tout au plus dans les trente secondes après ramollissement,
- enfin, la présence de retrait important et la difficulté de remodelage.

En outre, ces attelles présentent d'autres inconvénients, tels que :

- l'absence de mémoire élastique,
- l'impression de gonflement dans l'eau,
- le manque d'extensibilité,
- 5 - le manque de stabilité dimensionnelle après trempage dans l'eau à 60-65°C pour ramollissement.

L'invention pallie ces inconvénients.

10 Elle vise un mélange pour la fabrication de produits profilés en matière plastique à base de polycaprolactone, notamment pour la fabrication de plaques et plus particulièrement d'attelles orthopédiques, ne présentant pas les inconvénients ci-dessus.

15 Ce mélange pour la fabrication de produits profilés en matière plastique à base de polycaprolactone, se caractérise en ce que pour cent parties en poids de polycaprolactone, il contient également :

- . de cinq à vingt-cinq (5 à 25) parties de carbonates minéraux micronisés,
- 20 . de cinq à vingt-cinq (5 à 25) parties d'un élastomère thermoplastique linéaire, choisi dans le groupe comprenant le styrène-éthylène/butylène-styrène (SEBS) et le styrène-butadiène-styrène (SBS).

25 En d'autres termes, l'invention consiste à réaliser des mélanges de polycaprolactone pour la conformation en plaques, et plus précisément d'attelles orthopédiques, à ne plus faire appel à des polycaprolactones peroxydés, mais à un mélange spécifique de ces polycaprolactones avec des carbonates minéraux micronisés et avec un élastomère SEBS ou SBS.

30

De manière surprenante, la mise en oeuvre de ces mélanges conduit à des produits présentant un excellent toucher, facile à mettre en oeuvre, facile à remodeler et autorisant des temps de conformation plus étendus.

- 5 Il importe que la composition contienne de cinq à vingt-cinq (5 à 25) parties de carbonates micronisés et d'élastomère, de préférence au voisinage de vingt parties de chacun de ces deux composés.

- 10 On a observé que si la proportion de l'un de ces composés est inférieure à cinq (5) parties, on obtient plus aucun effet. De même, si cette proportion excède vingt-cinq (25) parties, on augmente le module d'élasticité des plaques obtenues dans le sens long, mais on le diminue dans le sens travers et on entraîne un surcoût inutile sans amélioration notable. Comme déjà dit, de préférence, ces deux composés sont présents
15 chacun à raison de vingt (20) parties.

- Comme carbonates minéraux, on utilise de préférence des carbonates de calcium micronisés par une technique connue, présentant une granulométrie moyenne comprise entre un et vingt micromètres, de
20 préférence de trois à cinq micromètres.

- Comme élastomère, on fait appel essentiellement à un élastomère thermoplastique synthétique, dont la composition chimique est essentiellement du type linéaire triséquencé : styrène-éthylène/butylène-
25 styrène (SBS) dans lequel, après mise en oeuvre, les blocs terminaux de polystyrène se réticulent physiquement en emprisonnant le réseau élastomère.

Il est indispensable que le mélange contienne à la fois les élastomères du type particulier revendiqué pour améliorer le module d'élasticité, et des charges de carbonates micronisés pour améliorer le toucher et faciliter l'homogénéisation des composés élastomères dans le polycaprolactone.

Le mélange des différents composés est effectué de manière classique à température ambiante.

Une fois le mélange réalisé, on introduit ce mélange dans la trémie d'une extrudeuse chauffée à une température voisine de 90°C (température de la filière voisine de 110°C), pour obtenir des joncs que l'on coupe après refroidissement pour obtenir des granulés que l'on conditionne en sacs.

Ces granulés sont extrudés de manière conventionnelle pour obtenir des plaques que l'on conforme en attelles orthopédiques de manière connue.

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent, ressortiront mieux de l'exemple de réalisation qui suit.

25

30

Exemple :

Dans un mélangeur à température ambiante, on introduit :

- 5 - cent (100) parties de granulés de polycaprolactone, de poids moléculaire voisin de 80 000, commercialisé par SOLVAY INTEROX sous la dénomination "CAPA" (marque déposée) 680, présentant un point de fusion compris entre 60 et 62°C ;
- vingt (20) parties de carbonates de calcium micronisés présentant une granulométrie moyenne de trois micromètres ;
- 10 - vingt (20) parties d'un élastomère SEBS linéaire triséquencé, commercialisé par SHELL sous la marque "KRATON G".

15 Le mélange est ensuite placé dans la trémie d'une extrudeuse bivis chauffée à 90°C et dont la filière est chauffée à 110°C, d'où on extrude des joncs de trois millimètres (3 mm) de diamètre que l'on refroidit puis que l'on coupe pour obtenir des granulés.

20 Au moyen de ces granulés, on extrude des plaques de 0,5 à 5 mm d'épaisseur, de préférence 1 à 4 mm d'épaisseur pour la confection d'attelles orthopédiques.

25 Ces plaques sont transformées en attelles de manière usuelle par ramollissement dans l'eau chaude à 60-65°C, et conformation par le manipulateur (chirurgien) sur le membre à maintenir.

Les plaques obtenues résistent bien au fluage en température, présentent un bon retour élastique à température ambiante, peuvent être conformées après ramollissement pendant une durée de l'ordre de cent (100) secondes (soit trois fois plus que les plaques en polycaprolactone connues à ce jour), et présentent une facilité de remodelage par simple chauffage ponctuel, par exemple au moyen d'un sèche-cheveux pour remettre à la forme appropriée.

De la sorte, ces plaques peuvent être utilisées avec succès pour la confection d'attelles orthopédiques, voire de forme ou de première de chaussure.

15

20

25

30

REVENDICATIONS

1/ Mélange pour la fabrication de produits profilés en matière
plastique à base de polycaprolactone, caractérisé en ce que pour cent
5 parties en poids de polycaprolactone, il contient également :

- . de cinq à vingt-cinq (5 à 25) parties de carbonates minéraux
micronisés,
- . de cinq à vingt-cinq (5 à 25) parties d'un élastomère
thermoplastique linéaire, choisi dans le groupe comprenant le
10 styrène-éthylène/butylène-styrène (SEBS) et le styrène-butadiène-
styrène (SBS).

2/ Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
carbonate micronisé est un carbonate de calcium présentant une
15 granulométrie moyenne comprise entre un et vingt micromètres.

3/ Mélange selon la revendication 2, caractérisé en ce que pour vingt
(20) parties de carbonate de calcium, il contient également vingt (20)
parties de SEBS.

20

4/ Plaque de matière plastique d'épaisseur comprise entre 0,5 et
5 mm, réalisée à partir du mélange selon l'une des revendications 1 à 3.

5/ Attelle orthopédique d'épaisseur comprise entre un et quatre
25 millimètres, réalisée à partir d'une plaque selon la revendication 4.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2721037

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 502747
FR 9407501

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	EP-A-0 169 037 (JOHNSON & JOHNSON) * page 7, ligne 16 - ligne 18; revendications 1-9, 18 *	1, 2, 4, 5
Y	EP-A-0 086 686 (LABORATOIRES D'HYGIÈNE ET DE DIÉTÉTIQUE L.H.D.) * page 2, ligne 8 - ligne 27; revendications 1-3, 6 *	1, 2, 4, 5
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C08L C08K A61L
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
24 Février 1995		Decocker, L
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1
EPO FORM 1503 (03/82) (P04C13)